



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 197 09 181 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
D 06 P 3/32
D 06 P 1/673
D 06 P 5/08
C 08 L 61/28
C 14 C 9/04
// C09D 17/00

⑲ Aktenzeichen: 197 09 181.4
⑳ Anmeldetag: 6. 3. 97
㉑ Offenlegungstag: 18. 9. 97

DE 197 09 181 A 1

⑥6 Innere Priorität:
196 09 333.3 11.03.96

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Fuchs, Karlheinz, 65597 Hünfelden, DE; Armbrecht,
Norbert, 65843 Sulzbach, DE

⑤4 Verfahren zur Verbesserung von Lederfärbungen von nachgegerbtem oder nachgegerbtem, gefettetem und gefärbtem Leder unter Verwendung einer Pigmentdispersion

⑤7 Verfahren zur Verbesserung von Lederfärbungen von nachgegerbtem oder nachgegerbtem, gefettetem und gefärbtem Leder unter Verwendung einer Pigmentdispersion, umfassend die Maßnahmen:
- Vorbehandeln des Leders mit einer anionischen, kolloidalen Silikatlösung und
- anschließend Färben des Leders unter Verwendung einer Pigmentdispersion
- und gegebenenfalls während oder nach dem Färben Zugabe eines Fixiermittels.

DE 197 09 181 A 1

Beschreibung

Die Lederbearbeitung läßt sich in drei Schritte unterteilen:

- 5 1) Wasserwerkstatt: Hier wird die Rohhaut gegerbt.
- 2) Naßzurichtung: Das gegerbte Leder, meist Chromleder wird zunächst nach gegerbt, gefettet und anschließend gefärbt.
- 3) Zurichtung: Diese Maßnahme dient zum Schutz des Leders und zur Beseitigung von Qualitätsmängeln des Leders, z. B. durch Auftragen einer Polymerschicht, Behandeln des Leders mit einer Pigmentdispersion, einem Binder, z. B. Polyacrylat, Polybutadien, Polyurethan und dem sogenannten Top, z. B. einem Lack oder einem Wachs.

15 Bisher war es üblich zur Beseitigung von Ledermängeln die unter Schritt 3 beschriebenen Maßnahmen zu ergreifen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Qualität des dabei erhaltenen Leders geringer ist als die eines mit den Schritten 1 und 2 hergestellten Leders.

Andererseits sind die Lederhersteller, bedingt durch die oftmals unzureichende Hautqualität, gezwungen neue Färbemethoden zu entwickeln, die es erlauben, auch aus weniger guten, narbengeschädigten Häuten ausgezeichnete Fertigleder herzustellen, ohne eine egalisierende plastikartige Zurichtung auftragen zu müssen.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem die Qualitätsmängel der Rohhaut nach der Naßzurichtung beseitigt werden können, ohne den zusätzlichen Schritt der Zurichtung in Kauf nehmen zu müssen.

Im allgemeinen erfolgt die Lederfärbung durch Badpigmentierung (EP-A-0 350 803 und EP-A-0 414 117) oder mittels Ausziehverfahren (EP-A-0 377 409, EP-A-0 433 229 und EP-A-0 497 238).

25 EP-A-0 583 697 beschreibt ein Verfahren zur Chromspar- und Chromfüllgerbung, bei dem man die gepickelten Blößen im Pickelbad zunächst mit einer anionischen, kolloidalen Silikatlösung und nachfolgender Zugabe einer Aldehyd- und/oder Ketocarbonsäure vorbehandelt und anschließend gerbt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird dadurch gelöst, daß im Rahmen der Lederfärbung bei der Naßzurichtung das Leder vor der Färbung mit einer anionischen, kolloidalen Silikatlösung vorbehandelt wird.

30 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung von Lederfärbungen von nachgegerbtem oder nachgegerbtem, gefettetem und gefärbtem Leder unter Verwendung einer Pigmentdispersion umfassend die Maßnahmen:

- Vorbehandeln des Leders mit einer anionischen, kolloidalen Silikatlösung und
- anschließend Färben des Leders unter Verwendung einer Pigmentdispersion
- 35 — und gegebenenfalls während oder nach dem Färben Zugabe eines Fixiermittels.

Als anionische kolloidale Silikatlösungen werden üblicherweise wäßrige Dispersionen von kolloidal verteilten, anionisch aufgeladenen Siliciumdioxid-Teilchen, bevorzugt sogenannte Kieselsole, eingesetzt.

40 Die wäßrigen Dispersionen werden üblicherweise durch "in-situ"-Wachstum von Siliciumdioxid-Mikrokeimen und nicht durch Redispersieren von bereits gebildeten Partikeln hergestellt. Die so hergestellten Siliciumdioxid-Teilchen sind porenfrei und amorph. Durch Wachstumssteuerung, z. B. über pH-Verlauf, Temperaturverlauf und Rührgeschwindigkeit während der Fällungsreaktion können Dispersionen verschiedener Teilchengröße bzw. unterschiedlicher spezifischer Oberfläche hergestellt werden. Falls erforderlich werden die Dispersionen mit organischen oder anorganischen Basen, wie Ammoniak, Amine, z. B. Ethanolamine sowie Natrium-, Kalium- oder Lithiumhydroxid, stabilisiert.

45 Die Siliciumdioxid-Teilchen besitzen üblicherweise eine Teilchengröße zwischen 5 und 135 nm, vorzugsweise 5 bis 90 nm und eine spezifische Oberfläche zwischen 50 und 500 m²/g, vorzugsweise zwischen 100 und 150 m²/g. Der pH-Wert der Dispersion liegt im allgemeinen zwischen 5 und 10.

50 Zu den wäßrigen Dispersionen von kolloidal verteilten, anionisch aufgeladenen Siliciumdioxid-Teilchen zählen bevorzugt sogenannte Kieselsole, wie sie aus Ralph K. Iler, The Chemistry of Silicium, John Wiley and Sons, New York 1979 bekannt sind. Auf die Herstellung und Eigenschaften dieser Kieselsole wird in Kapitel 4, Seiten 312 bis 461 eingegangen. Derartige Kieselsole sind unter der Bezeichnung [®]Klebosol (Warenzeichen der Société Francaise Hoechst) erhältlich und in der Broschüre der Société Francaise Hoechst "Klebosol, sols de silicesilica-sols-Kieselsole" beschrieben.

55 Als anionische kolloidale Silikatlösungen werden im allgemeinen 5 bis 65 gew.-%ige, vorzugsweise 20 bis 40 gew.-%ige wäßrige Dispersionen von kolloidal verteilten, anionisch aufgeladenen Siliciumdioxid-Teilchen verwendet.

60 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die nachgegerbten bzw. nachgegerbten, gefetteten und gefärbten Leder bevorzugt mit 0,5—6 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 1—3 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, von Mischungen anionischer, kolloidaler Silikatlösungen mit unterschiedlicher Teilchengröße im Bereich von 5 bis 135 nm vorbehandelt.

Bevorzugt besteht die Mischung aus gleichen Teilen einer Silikatlösung mit Siliciumdioxid-Teilchen mit einer Teilchengröße von 5 bis 13 nm und einer Silikatlösung ist Siliciumdioxid-Teilchen mit einer Teilchengröße von 50 bis 99 nm.

65 Das Färben der Leders unter Verwendung einer Pigmentdispersion ist bekannt. Hierzu eignen sich sowohl die Badpigmentierung gemäß EP-A-0 350 803 und EP-A-0 414 117 als auch das Ausziehverfahren gemäß EP-A-0 377 409, EP-A-0 433 229 und EP-A-0 497 238.

Zur Fixierung der eingesetzten Pigmente erfolgt gegebenenfalls während oder nach dem Färben die Zugabe

eines Fixiermittels. Bevorzugte Fixiermittel sind Melaminharze, besonders bevorzugt amphotere oder anionische Melaminharze. Üblicherweise werden die Fixiermittel im Färbebad in einer Menge von 0,3—5 Gew.-%, bevorzugt 0,5—3 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, eingesetzt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden sehr gleichmäßig gefärbte, gut gedeckte Leder erhalten, die ausgezeichnete Naß- und Trockenreibeigenschaften aufweisen.

Beispiele

Beispiel 1

| | | | |
|--|---|--------|----|
| Material: | Schuhoberleder | | 10 |
| Falzstärke: | 1,8 - 2,0 mm | | |
| Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht | | | 15 |
| Nachgerbung, Färbung und Fettung | betriebsüblich | | |
| Pigmentierung: | 150 % Wasser 48 - 50°C | | 20 |
| | 1 % kolloidale Silikatlösung 5 - 13 nm | | |
| | 1 % kolloidale Silikatlösung 50 - 90 nm | 20 min | |
| + | 1,5 % Pigmentmischung | 20 min | 25 |
| + | 1 % Melaminharz | 20 min | |
| + | 0,5 % Ameisensäure 85 % | 15 min | 30 |
| + | 0,2-0,5 % Ameisensäure 85 % | 15 min | |
| pH-Wert 3,3 - 3,5; Weiterbearbeitung wie üblich | | | 35 |

Beispiel 2

| | | | |
|--|---|--------|----|
| Material: | Polsterfeder (Möbel, Automobil, Flugzeug) | | 40 |
| Falzstärke: | 0,9-1,1 mm | | |
| Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht | | | 45 |
| Nachgerbung, Färbung und Fettung | betriebsüblich | | |
| Pigmentierung: | 200 % Wasser 48 - 50°C | | |
| | 0,5 % Glyoxylsäure (40 %ig) | 15 min | 50 |
| + | 0,5 % kolloidale Silikatlösung 5 - 13 nm | | |
| + | 0,5 % kolloidale Silikatlösung 50 - 90 nm | 30 min | 55 |
| + | 2 % Pigmentmischung | 20 min | |
| + | 1 % Melaminharz | 20 min | |
| + | 0,5 % Ameisensäure (85 %ig) | 15 min | 60 |
| + | 0,2-0,5 % Ameisensäure (85 %ig) | 15 min | |
| pH-Wert 3,3 - 3,5; Weiterbearbeitung wie üblich | | | 65 |

DE 197 09 181 A1

Beispiel 3

Material: Hirschbekleidungs- und Handschuhleder

5 Prozentangaben beziehen sich auf das Trockengewicht

Broschur: wie üblich

10 Färbung: 100 %

Pigmentierung: 1 % Ameisensäure (85 %ig) 20 min

+ 1 % kolloidale Silikatlösung 5 - 13 nm

15 1 % kolloidale Silikatlösung 50 - 90 nm 20 min

+ 3 % Farbstoff

20 2 % Pigment 30 min

+ 12 % Fettlicker

3 % Ameisensäure 30 min

25 + 1 % kolloidale Silikatlösung 5 - 13 nm

1 % kolloidale Silikatlösung 50 - 90 nm 20 min

30 + 4 % Pigment

in 2 Anteilen à 20 min zugeben 40 min

+ 2 % Melaminharz

35 + 2 % Ameisensäure (85 %ig) 20 min

+ 2 % Ameisensäure (85 %ig) 20 min

40 End-pH 3,3 - 3,5

kalt spülen (20°C); Weiterbearbeitung wie üblich

45

50

55

60

65

Beispiel 4

| | | | |
|---|---|--------|----|
| Material: | Täschnerleder | | |
| Falzstärke: | 1,1 - 1,3 mm | | 5 |
| Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht | | | |
| Nachgerbung, Färbung und Fettung betriebsüblich | | | |
| Pigmentierung: | 200 % Wasser 45°C | | 10 |
| | 1 % chromhaltiger synthetischer Gerbstoff | 25 min | |
| | 1 % Polymerisationsprodukt auf Acrylamidbasis | 15 min | 15 |
| + | 2 % Pigmentmischung | | |
| | in 2 Anteilen à 25 min | 50 min | 20 |
| ÷ | 1 % Melaminharz | 15 min | |
| + | 1 % kolloidale Silikatlösung | | |
| | 5 - 13/ 50 - 90 nm | 15 min | 25 |
| + | 1 % Ameisensäure (85 %ig) | 20 min | |
| + | 1 % Ameisensäure (85 %ig) | 20 min | 30 |
| End-pH 3,3-3,5 | | | |
| kalt spülen (20°C); Weiterbearbeitung wie üblich. | | | |
| | | | 35 |

Beispiel 5

| | | | | |
|--|---|--------|--|----|
| Material: | Schaf-Bekleidungsnappe | | | 40 |
| Prozentangaben beziehen sich auf das Naßgewicht | | | | |
| Nachgerbung und Penetrationsfärbung betriebsüblich | | | | |
| Pigmentierung: | 250 % Wasser 45 - 50°C | | | 45 |
| | 1 % kolloidale Silikatlösung 5 - 13 nm | | | |
| | 1 % kolloidale Silikatlösung 50 - 90 nm | | | 50 |
| | 2 % Farbstoff | 20 min | | |
| + | 2 % Pigment | | | 55 |
| | 1 % Melaminharz | | | |
| | 10 % Fettlicker | 40 min | | |
| + | 1 % Ameisensäure (85 %ig) | 30 min | | 60 |
| + | 1 % Ameisensäure (85 %ig) | 30 min | | |
| End-pH 3,3 - 3,5 | | | | |
| kalt spülen (20°C); Weiterbearbeitung wie üblich | | | | |
| | | | | 65 |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung von Lederfärbungen von nachgegerbtem oder nachgegerbtem, gefettetem und gefärbtem Leder unter Verwendung einer Pigmentdispersion umfassend die Maßnahmen:

- Vorbehandeln des Leders mit einer anionischen, kolloidalen Silikatlösung und
- anschließend Färben des Leders unter Verwendung einer Pigmentdispersion
- und gegebenenfalls während oder nach dem Färben Zugabe eines Fixiermittels.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Silikatlösung die wäßrige Dispersion von kolloidal verteilten, anionisch aufgeladenen Siliciumdioxid-Teilchen, bevorzugt Kieselsole, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion Siliciumdioxid-Teilchen mit einer Teilchengröße zwischen 5 und 135 nm, bevorzugt 5 bis 90 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50 bis 500 m²/g, bevorzugt 100 bis 150 m²/g, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion eine Konzentration von 5 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, an kolloidal verteilten, anionisch aufgeladenen Siliciumdioxid-Teilchen besitzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Leder mit 0,5 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, einer anionischen, kolloidalen Silikatlösung mit unterschiedlicher Teilchengröße im Bereich von 5 bis 135 nm, bevorzugt 5 bis 90 nm behandeln wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus gleichen Teilen einer Silikatlösung mit Siliciumdioxid-Teilchen mit einer Teilchengröße von 5 bis 13 nm und einer Silikatlösung mit Siliciumdioxid-Teilchen mit einer Teilchengröße von 50 bis 90 nm eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Fixiermittel ein Melaminharz eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein anionisches oder amphotes Melaminharz eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Melaminharzmenge 0,3—5 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, beträgt.